

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 2000-198903
(43)Date of publication of application: 18.07.2000

(51)Int. Cl.

C08L 33/12
B41M 5/26
C08J 5/00
C08K 3/04
C08L 25/00
C08L 33/18
C08L 51/04

(21)Application number: 11-000869
(22)Date of filing: 06.01.1999

(71)Applicant: TORAY IND INC
(72)Inventor: HASE TAKAYUKI
KITANO KOZO
OMURA AKIHIRO

(54) RESIN COMPOSITION SUITED FOR LASER MARKING AND MOLDING MADE THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition which can give a molding capable of being marked with a clear white marking when irradiated with laser beams by mixing a specified rubber-containing graft copolymer with an alkyl unsaturated carboxylate copolymer, a vinyl copolymer and carbon black.

SOLUTION: This composition comprises compounding 10-50 pts.wt. rubber- containing graft copolymer obtained by grafting 80-20 pts.wt. mixture comprising (a) 50-90 wt.% alkyl unsaturated carboxylate, 10-50 wt.% aromatic vinyl monomer (b), and 0-20 wt.% vinyl cyanide monomer (c) onto 20-80 pts.wt. rubbery polymer having a weight-mean particle diameter of 0.1-2.0 μm ; m, with 10-90 pts.wt. alkyl unsaturated carboxylate copolymer comprising 50-90 wt.% component (a), 50-90 wt.% component (b), and 0-20 wt.% component (c), 0-50 pts.wt. vinyl copolymer comprising 75-35 wt.% component b, 5-40 wt.% component (c), and 0-60 wt.% other copolymerizable monomers (the total of the three components is 100 pts.wt.), and 0.001-5 pts.wt. carbon black having a mean particle diameter of 10-50 nm (as measured on primary particles).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-198903

(P2000-198903A)

(43)公開日 平成12年7月18日(2000.7.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 L 33/12		C 0 8 L 33/12	2 H 1 1 1
B 4 1 M 5/26		C 0 8 J 5/00	C E Y 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C E Y	C 0 8 K 3/04	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/04		C 0 8 L 25/00	
C 0 8 L 25/00		33/18	
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平11-869	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日	平成11年1月6日(1999.1.6)	(72)発明者	長谷 隆行 千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会 社千葉工場内
		(72)発明者	北野 幸三 千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会 社千葉工場内
		(72)発明者	大村 昭洋 千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会 社千葉工場内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 レーザーマーキング用樹脂組成物およびそれからなる成形品

(57)【要約】

【課題】レーザー光照射によって鮮明な白色マーキングを呈することができる、熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】ゴム粒子径が特定範囲にあるゴム質重合体に、不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体を含む単量体混合物をグラフトさせたグラフト共重合体と特定の組成を有する共重合体およびビニル系共重合体を特定割合で組み合わせ、かつ特定範囲の1次平均粒子径を持つカーボンブラックを含有することを特徴とするレーザーマーキング用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】重量平均粒子径が 0.1～2.0 μm であるゴム質重合体 (a) 20～80 重量部に対し、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (b) 50～90 重量%、芳香族ビニル系単量体 (c) 10～50 重量%およびシアン化ビニル系単量体 (d) 0～20 重量%からなる単量体混合物 80～20 重量部を配合してなる、ゴム含有グラフト共重合体 (I) 10～50 重量部、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (b) 50～90 重量%、芳香族ビニル系単量体 (c) 10～50 重量%およびシアン化ビニル系単量体 (d) 0～20 重量%からなる不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体 (II) 10～90 重量部、および芳香族ビニル系単量体 (c) 75～35 重量%、シアン化ビニル系単量体 (d) 5～40 重量%およびこれらと共重合可能な他のビニル系単量体 (e) 0～60 重量%からなるビニル系共重合体 (III) の 1 種または 2 種以上の混合物 0～50 重量部からなる (I) + (II) + (III) = 100 重量部に対して 1 次平均粒子径が 10～50 nm であるカーボンブラック (IV) 0.001～5 重量部を含有してなるレーザーマーキング用樹脂組成物。

【請求項 2】不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (b) が、メタクリル酸メチルである請求項 1 記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

【請求項 3】ゴム含有グラフト共重合体 (I) が、重量平均粒子径が 0.1～0.4 μm であるポリブタジエンゴム 30～60 重量部に対し、メタクリル酸メチル 60～80 重量%、スチレン 20～40 重量%およびアクリロニトリル 0～10 重量%からなる単量体混合物 70～40 重量部を配合したものである請求項 1 記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

【請求項 4】請求項 1～3 いずれかに記載のレーザーマーキング用樹脂組成物を成形してなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザー光照射によって鮮明な白色マーキングを呈することができる樹脂組成物およびそれからなる成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】ジエン系ゴムにアクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニルとスチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニルから選ばれた 2 種類以上の化合物を共重合した ABS 樹脂は、優れた耐衝撃性、機械的強度、および成形加工性に優れ、OA 機器や家電製品向けの用途に幅広く利用されている。このような成形品には、文字等がマーキングされており、従来はシルク印刷やタンポ印刷等のインキなどを用いた印刷が中心に行われてきた。ところが、近年になって、レーザー光線によるマーキング手法が簡便かつ効率的に行えるため、注目を集めている。

【0003】これらの技術的方法として、カーボンブラックまたはグラファイトを材料にブレンドする方法（特開昭 57-116620 号公報）（メタ）アクリル酸エステル系単量体とビニル系単量体からなる共重合体をゴム含有スチレン系樹脂にブレンドする方法（特開平 8-112968 号公報）が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、カーボンブラックを単に材料にブレンドすると、レーザー光照射部分が直ちに炭化して、マーキング部分が焼けこげた状態となり、照射部分の白色度が低下する問題があった。また、（メタ）アクリル酸エステル系単量体とビニル系単量体からなる共重合体をゴム含有スチレン系樹脂にブレンドする方法では、マーキング部分の輪郭がぼやけて鮮明性に欠ける問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決するためにゴム含有スチレン系樹脂にブレンドする重合体成分について鋭意検討した結果、ゴム粒子径が特定範囲にあるゴム質重合体に不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体を含む単量体混合物をグラフトさせたグラフト共重合体を用い、特定の粒子径を有するカーボンブラックを特定の割合で配合することにより、鮮明な白色マーキングを呈することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち本発明は、「重量平均粒子径が 0.1～2.0 μm であるゴム質重合体 (a) 20～80 重量部に対し、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (b) 50～90 重量%、芳香族ビニル系単量体 (c) 10～50 重量%およびシアン化ビニル系単量体 (d) 0～20 重量%からなる単量体混合物 80～20 重量部を配合してなる、ゴム含有グラフト共重合体

(I) 10～50 重量部、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (b) 50～90 重量%、芳香族ビニル系単量体 (c) 10～50 重量%およびシアン化ビニル系単量体 (d) 0～20 重量%からなる不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体 (II) 10～90 重量部、および芳香族ビニル系単量体 (c) 75～35 重量%、シアン化ビニル系単量体 (d) 5～40 重量%およびこれらと共重合可能な他のビニル系単量体 (e) 0～60 重量%からなるビニル系共重合体 (III) の 1 種または 2 種以上の混合物 0～50 重量部からなる (I) + (II) + (III) = 100 重量部に対して 1 次平均粒子径が 10～50 nm であるカーボンブラック (IV) 0.001～5 重量部を含有してなるレーザーマーキング用樹脂組成物。」である。

【0007】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態について説明する。

【0008】本発明に用いるゴム含有グラフト共重合体

(1) に用いられるゴム質重合体 (a) としては、ジエン系ゴム、アクリル系ゴム、エチレン系ゴムなどであり、具体的にはポリブタジエン、ポリ (ブタジエン-スチレン)、ポリ (ブタジエン-アクリロニトリル)、ポリイソプレン、ポリ (ブタジエン-アクリル酸ブチル)、ポリ (ブタジエン-メタクリル酸メチル)、ポリ (アクリル酸ブチル-メタクリル酸メチル)、ポリ (ブタジエン-アクリル酸エチル)、エチレン-プロピレンラバー、エチレン-プロピレン-ジエンラバー、ポリ (エチレン-イソプレン)、ポリ (エチレン-アクリル酸メチル) などが挙げられる。これらのゴム質重合体は、1 種または 2 種以上の混合物で使用される。これらのゴム質重合体のうち、ポリブタジエン、ポリ (ブタジエン-スチレン)、ポリ (ブタジエン-アクリロニトリル)、エチレン-プロピレンラバーが耐衝撃性の点で好ましく用いられる。

【0009】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体 (1) および不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体 (11) に用いる不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (b) としては、炭素数 1~6 のアルキル基または置換アルキル基を持つアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルが好適であり、1 種または 2 種以上を用いることができる。具体的には、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 n-プロピル、(メタ) アクリル酸 n-ブチル、(メタ) アクリル酸 t-ブチル、(メタ) アクリル酸 n-ヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸クロロメチルおよび (メタ) アクリル酸 2-クロロエチル等が挙げられるが、なかでもメタクリル酸メチルが好ましく使用できる。

【0010】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体 (1)、不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体 (11) およびビニル系共重合体 (111) に用いる芳香族ビニル系単量体 (c) の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、オルソメチルスチレン、パラメチルスチレン、パラ-t-ブチルスチレンおよびハロゲン化スチレンなどが挙げられ、1 種または 2 種以上用いることができる。スチレン、 α -メチルスチレンが好ましく、さらに好ましくはスチレンである。

【0011】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体 (1)、不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体 (11) およびビニル系共重合体 (111) に用いるシアン化ビニル系単量体 (d) の具体例としては、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルなどが挙げられ、1 種または 2 種以上用いることができる。中でもアクリロニトリルが耐衝撃性の点で好ましい。

【0012】本発明におけるビニル系共重合体 (111) に用いる共重合可能な他のビニル系単量体 (e) の具体例としては、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイ

ミド化合物、マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸、無水マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸無水物およびアクリルアミド等の不飽和アミド化合物に代表される共重合可能なビニル化合物などを挙げることができ、これらは単独ないし 2 種以上を用いることができる。

【0013】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体 (1) におけるゴム質による変性手段としては主としてゴム質の存在下で樹脂相を形成する単量体を乳化重合法、乳化-懸濁重合法、塊状重合法などでグラフト重合する方法が採用される。この際、機械的特性の観点から、グラフト率は 15~100% であることが好ましく、より好ましくは 20~70% である。こうして得られるグラフト重合体はゴム質を熱可塑性樹脂とブレンドして変性することも可能である。

【0014】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体 (1) におけるゴム質重合体 (a) の重量平均粒子径は 0.1~2.0 μm であることが必要であり、0.1~0.4 μm の範囲にあることが好ましい。重量平均粒子径が 0.1 未満だと衝撃強度が劣り、2.0 μm を越えるとレーザーマーキング性が不充分である。

【0015】ゴム含有グラフト共重合体 (1) におけるゴム質重合体 (a) の含有量は、20~80 重量部であることが必要である。20 重量部未満だと衝撃強度が低く、80 重量部を越えると成形加工性が悪くなる。中でも 30~70 重量部が好ましい。

【0016】また、ゴム含有グラフト共重合体 (1) における単量体混合物中の不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (b) の割合は、50~90 重量% であることが必要である。50 重量% 未満だとレーザーマーキング性が劣り、90 重量% を越えると衝撃強度が劣る。中でも 60~80 重量% が好ましい。

【0017】また、ゴム含有グラフト共重合体 (1) における単量体混合物中の芳香族ビニル系単量体 (c) の割合は、10~50 重量% であることが必要である。10 重量% 未満だと成形加工性が悪く、50 重量% を越えると衝撃強度が低くなる。中でも 20~40 重量% が好ましい。

【0018】また、ゴム含有グラフト共重合体 (1) における単量体混合物中のシアン化ビニル系単量体 (d) の割合は、0~20 重量% であることが必要である。20 重量% を越えると成形加工性が悪くなる。中でも 0~10 重量% が好ましい。

【0019】本発明における不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体 (11) は、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (b) 50~90 重量%、芳香族ビニル系単量体 (c) 10~50 重量% およびシアン化ビニル系単量体 (d) 0~20 重量% である。不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体 (b) が 50 重量% 未満だとレーザーマーキング性が劣り、90 重量% を越えると衝撃強度が劣る。また、芳香族ビニル系単量体

(c) が10重量%未満であると、成形加工性が低下し、50重量%を越えると耐衝撃性が低下する。また、シアン化ビニル系単量体(d)が20重量%を越えると成形加工性が低下する。中でも、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(b)60~80重量%、芳香族ビニル系単量体(c)20~40重量%、シアン化ビニル系単量体(d)0~10重量%のものが好ましい。

【0020】また、本発明におけるビニル系共重合体(111)は芳香族ビニル系単量体(c)75~35重量%、シアン化ビニル系単量体(d)5~40重量%およびこれらと共重合可能な他のビニル系単量体(e)0~60重量%である。芳香族ビニル系単量体(c)が35重量%未満だと成形加工性が劣り、75重量%を越えると耐衝撃性が十分でない。また、シアン化ビニル系単量体(d)が5重量%未満だと耐衝撃性が十分でなく、40重量%を越えると得られる成形加工性が低下する。また、必要に応じて共重合可能な他のビニル系単量体(e)を構成成分とすることができるが、60重量%を越えるとレーザーマーキング性を維持することが困難になるため、かかる共重合可能な他のビニル系単量体(e)は0~60重量%であることが必要である。特に、芳香族ビニル系単量体(c)70~40重量%、シアン化ビニル系単量体(d)10~35重量%およびこれらと共重合可能な他のビニル系単量体(e)0~50重量%の範囲のものが好ましい。

【0021】本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物は(1)+(11)+(111)=100重量部であり、各共重合体の配合割合は、ゴム含有グラフト共重合体(1)10~50重量部、不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(11)10~90重量部、ビニル系共重合体(111)0~50重量部である。ゴム含有グラフト共重合体(1)が10重量部未満だと衝撃強度が十分ではなく、50重量部を越えると成形加工性が劣る。不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(11)が10重量部未満だとレーザーマーキング性が低下し、90重量部を越えると衝撃強度が低下する。ビニル系共重合体(111)は1種または2種以上用いることができるが、50重量部を越えるとレーザーマーキング性が低下する。

【0022】なお、これら(1)、(11)、(111)の共重合体の製造方法は、乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合等のいずれの重合方法を用いても良く、特に制限されない。また、単量体の仕込方法についても特に制限はなく、初期一括仕込み、あるいは共重合体の組成分布の生成を抑えるために仕込み単量体の一部または全部を連続的または分割して仕込みながら重合してもよい。

【0023】本発明におけるカーボンブラック(IV)としては、サーマルブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラックなどが挙げられるが、1次平均粒子径が

10~50nmであるものを使用することが必須である。10nm未満の場合にはカーボンブラック同士の凝集力が高くなり十分に分散することができず成形品外観が劣り、50nmを越えるとレーザーエネルギーを成形品に均一に吸収することができず、白色度(レーザーマーキング性)が劣る。中でも10~40nmが好ましく、より好ましくは10~30nmである。

【0024】本発明におけるカーボンブラック(IV)の割合は(1)+(11)+(111)=100重量部に対し、0.001~5重量部である。0.001重量部未満であるとレーザーエネルギーを効率よく吸収することができず鮮明なマーキングを行うことができない。また5重量部を越えると成形品の衝撃強度が劣るだけでなく、レーザーエネルギーを吸収しすぎて白色度が劣る。中でも0.001~3重量部が好ましい。

【0025】更に本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチルテレフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、各種エラストマー類を加えて成形用樹脂としての性能を改良することができる。

【0026】また必要に応じてヒンダードフェノール系、含硫黄有機化合物系、含リン有機化合物系等の酸化防止剤、フェノール系、アクリレート系等の熱安定剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリシレート系等の紫外線吸収剤、有機ニッケル系、ヒンダードアミン系等の光安定剤等の各種安定剤、高級脂肪酸の金属塩類、高級脂肪酸アミド類等の滑剤、フタル酸エステル類、リン酸エステル類等の可塑剤、ポリプロモジフェニルエーテル、テトラプロモビスフェノール-A、臭素化エポキシオリゴマー、臭素化ポリカーボネートオリゴマー等の含ハロゲン系化合物、リン系化合物、三酸化アンチモン等の難燃剤・難燃助剤を添加することができる。更に、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、炭素繊維、金属繊維等の補強剤や充填剤および抗菌剤などを添加することもできる。

【0027】本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物の製造方法に関しては、バンバリーミキサー、ロールおよび単軸または多軸押出機で熔融混練するなど種々の方法を採用することができる。

【0028】本発明のレーザー光はエキシマレーザー、窒素レーザー、Nd:YAGレーザー、クリスタルレーザー、CO₂レーザー等公知なレーザー光を用いてマーキングすることができる。

【0029】本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物は、射出成形、押出成形、ブロー成形、真空成形、圧縮成形、ガスアシスト成形等の現在熱可塑性樹脂の成形に用いられる公知の方法によって成形することができ、特

に制限されるものではない。

【0030】これらの成形品の用途については、電気、電子、自動車、機械、雑貨など特に制限はないが、本発明の成形品の特徴から、文字や記号等が印字・表示される用途に有効である。なかでもOA機器・電気・電子製品のハウジングおよび冷蔵庫の構造体部品、パチンコの受け皿等の雑貨用途、トイレ・台所等のサニタリー用途、自動車用内外装材の文字や記号等を印字・表示される部位に適用することができる。

【0031】

【物性の測定法】本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物に関する特性の測定方法を下記する。レーザーマーキング性、耐衝撃性等の一般的な特性については、射出成形によりテストピースを成形し、下記試験法に準拠し測定した。

【0032】(1) ゴム重量平均粒子径

「Rubber Age Vol. 88 p. 484~490 (1960) by E. Schmidt, P. H. Biddison」記載のアルギン酸ナトリウム法（アルギン酸ナトリウムの濃度によりクリーム化するポリブタジエン粒子径が異なることを利用して、クリーム化した重量割合とアルギン酸ナトリウム濃度の累積重量分率より累積重量分率50%の粒子径を求める）。

【0033】(2) グラフト率

グラフト共重合体所定量(m)にアセトンを加え、3時間還流し、この溶液を8800 r. p. m. (10000 G)で40分間遠心分離後、不溶分を濾過し、この不溶分を60℃で5時間減圧乾燥し、重量(n)を測定した。グラフト率は、下記式より算出した。ここで、Lはグラフト共重合体のゴム含有量である。

$$\text{グラフト率}(\%) = \{ [(n) - (m) \times L] / [(m) \times L] \} \times 100$$

【0034】(3) カーボンブラックの1次平均粒子径 透過型電子顕微鏡(TEM)によるカーボンブラックの写真から直接個々の1次粒子径(長径)を測定した。写真倍率は10万倍であり、測定は統計的に処理するため、1000個以上の1次粒子を計測し、算術平均により求めた。

【0035】(4) レーザーマーキング性

測定サンプルをNd:YAGレーザー(electro x社製“Scriba2”)により、波長1064nmでマーキングを行い測定した。

白色度: レーザーマーク部分の白色度は大日精化工業社製カラーコンピューター(“カラコムシステム”)を用いて、白色度指数WIを測定した。

鮮明度: レーザーによりマーキングした部分を目視により判定し、細い線がはっきりとマーキングされ、ベース色とマーキング文字色のコントラストが良好なものを(○)、やや良好なものを(△)、不良なものを(×)とした。

【0036】(5) 成形品外観性

成形温度230℃で射出成形した成形品(角板50×90×3mm)の外観を表面の光沢およびくもりについて目視により判定し、良好なものを(○)、やや良好なものを(△)、不良なものを(×)とした。

【0037】(6) 流動性(MFR): ISO1133 (220℃、98N荷重)。

【0038】(7) 耐衝撃性(Izod衝撃): ASTM D256 (12.7mmノッチ付き、23℃)。

【0039】

【実施例】以下に本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。

【0040】[参考例1] ゴム含有グラフト共重合体(I)A1の製造

窒素置換した反応器に純水120部、ブドウ糖0.5部、ピロリン酸ナトリウム0.5部、硫酸第一鉄0.005部および重量平均粒子径が0.2μmであるポリブタジエンラテックス50部(固形分換算)を仕込み、攪拌しながら反応器内の温度を65℃に昇温した。内温が65℃に達した時点を重合開始としてメタクリル酸メチル36部、スチレン12部、アクリロニトリル2部およびt-ブチルメルカプタン0.3部からなる混合物を5時間かけて連続滴下した。同時に並行してクメンヒドロパーオキシド0.25部、オレイン酸カリウム2.5部および純水25部からなる水溶液を7時間かけて連続滴下し、反応を完結させた。得られたゴム含有グラフト共重合体ラテックスを硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和後、洗浄、濾過、乾燥してゴム含有グラフト共重合体(I)A1を得た。このゴム含有グラフト共重合体(I)A1のグラフト率等を表1に示した。

【0041】[参考例2] ゴム含有グラフト共重合体(I)A2の製造

参考例1のポリブタジエンラテックスを重量平均粒子径0.5μmであるポリブタジエンラテックス50部(固形分換算)に変えた以外は、参考例1と同様に行い、表1記載のゴム含有グラフト共重合体(I)A2を得た。

【0042】[参考例3] ゴム含有グラフト共重合体(I)A3の製造

参考例1のポリブタジエンラテックスを重量平均粒子径が0.05μmであるポリブタジエンラテックス50部(固形分換算)に変えた以外は、参考例1と同様に行い、表1記載のゴム含有グラフト共重合体(I)A3を得た。

【0043】[参考例4] ゴム含有グラフト共重合体(I)A4の製造

参考例1のうち、スチレンを36部、アクリロニトリルを14部とし、あとは参考例1と同様の方法で重合を行い、表1記載のゴム含有グラフト共重合体(I)A4を得た。

【0044】[参考例5] ゴム含有グラフト共重合体

(1) A5の製造

参考例1のポリブタジエンラテックスを重量平均粒子径が2.5 μm であるポリブタジエンラテックス60部

(固形分換算)に変え、メタクリル酸メチルを24部、スチレンを12部、アクリロニトリルを4部とし、あとは参考例1と同様の方法で重合を行い、表1記載のゴム含有グラフト共重合体(1)A5を得た。

【0045】[参考例6] 不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(11)B1の製造

容量が20Lで、バッフルおよびファウドラ型攪拌翼を備えたステンレス製オートクレーブに、メタクリル酸メチル/アクリルアミド共重合体(特公昭45-24151号公報記載)0.05部をイオン交換水165部に溶解した溶液を400rpmで攪拌し、系内を窒素ガスで置換した。次にメタクリル酸メチル72部、スチレン24部、アクリロニトリル4部およびt-ブチルメルカプタン0.2部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4部の混合溶液を反応系を攪拌しながら添加し、60℃に昇温し重合を開始した。15分かけて反応温度を65℃まで昇温したのち、50分かけて100℃まで昇温した。以降は、通常の方法に従って、反応系の冷却、ポリマーの分離、洗浄、乾燥を行ない、表2記載の不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(11)B1を得た。

【0046】[参考例7] 不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(11)B2の製造

参考例5の条件のうち、メタクリル酸メチルを60部、スチレンを30部、アクリロニトリルを10部にした以外は、参考例5と同様の方法で重合を行い、表2記載の不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(11)B2を得た。

【0047】[参考例8] 不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(11)B3の製造

参考例5の条件のうち、メタクリル酸メチルを5部、スチレンを90部、アクリロニトリルを5部にした以外

は、参考例5と同様の方法で重合を行い、表2記載の不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(11)B3を得た。

【0048】[参考例9] ビニル系共重合体(111)C1の製造

参考例5の条件のうち、メタクリル酸メチル72部、スチレン24部、アクリロニトリル4部に代えて、アクリロニトリル10部、スチレン50部、N-フェニルマレイミド40部とし、あとは参考例5と同様の方法で重合を行い、表3記載のビニル系共重合体(111)C1を得た。

【0049】[参考例10] ビニル系共重合体(111)C2の製造

参考例5の条件のうち、メタクリル酸メチル72部、スチレン24部、アクリロニトリル4部に代えて、アクリロニトリル30部、スチレン70部とし、あとは参考例5と同様の方法で重合を行い、表3記載のビニル系共重合体(111)C2を得た。

【0050】[参考例11] ビニル系共重合体(111)C3の製造

参考例5の条件のうち、メタクリル酸メチル72部、スチレン24部、アクリロニトリル4部に代えて、アクリロニトリル10部、スチレン90部とし、あとは参考例5と同様の方法で重合を行い、表3記載のビニル系共重合体(111)C3を得た。

【0051】[参考例12] カーボンブラック(1V)

D1: 1次平均粒子径が8nmのカーボンブラック
D2: 1次平均粒子径が16nmのカーボンブラック
(三菱化学(株)製三菱カーボンブラック#960)
D3: 1次平均粒子径が24nmのカーボンブラック
(三菱化学(株)製三菱カーボンブラック#44)
D4: 1次平均粒子径が84nmのカーボンブラック
(三菱化学(株)製三菱カーボンブラック#10)

【0052】

【表1】

表1. ゴム含有グラフト共重合体 (I)

参考例		1	2	3	4	5
ゴム含有グラフト共重合体 (I)		A 1	A 2	A 3	A 4	A 5
ゴ ム	種類	ホ ^o リア ^o タジ ^o エソ	ホ ^o リア ^o タジ ^o エソ	ホ ^o リア ^o タジ ^o エソ	ホ ^o リア ^o タジ ^o エソ	ホ ^o リア ^o タジ ^o エソ
	重量平均粒子径 (μm)	0. 2	0. 5	0. 05	0. 2	2. 5
	含有量 (部)	50	50	50	50	60
グ ラ フ ト 樹 脂	メタクリル酸メチル (部)	36	36	36	0	24
	スチレン (部)	12	12	12	36	12
	アクリロニトリル (部)	2	2	2	14	4
	グラフト率 (%)	45	40	50	35	30

【0053】

【表2】

表2. 不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体 (II)

参考例		5	6	7
不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体 (II)		B 1	B 2	B 3
組 成	メタクリル酸メチル (%)	72	60	5
	スチレン (%)	24	30	90
	アクリロニトリル (%)	4	10	5

【0054】

【表3】

表3. ビニル系共重合体 (III)

参考例		8	9	10
ビニル系共重合体 (III)		C 1	C 2	C 3
組 成	アクリロニトリル (%)	10	30	10
	スチレン (%)	50	70	90
	N-フェニルマレイミド (%)	40	0	0

【0055】実施例1～5、比較例1～13
参考例1～12にて製造された各共重合体およびカーボ
ンブラックを表4および5に示す配合割合にてヘンシェ
ルミキサーで混合後、40mmφ押出機により押し出し、

レーザーマーキング用樹脂組成物を得た。その評価結果
は表4および5に示すとおりである。

【0056】

【表4】

	(I)+(II)+(III)=100部						カーボン ブラック(IV)		樹脂組成物の特性						総合 判定
	ゴム含有グラフト 共重合体(I)		不飽和カルボン酸 エステル類(II)		ビニル系 共重合体(III)				レーザー マーキング性		成形品 外観性	耐衝撃性 Izod衝撃	成形加工 性MFR		
	種類	部	種類	部	種類	部			種類	部				白色度	
実施例 1	A 1	3 0	B 1	7 0			D 2	0. 2	6 5	○	○	1 2 0	2 5	○	
実施例 2	A 1	4 0	B 2	6 0			D 2	0. 0 5	6 0	○	○	1 8 0	2 0	○	
実施例 3	A 2	3 0	B 1	5 0	C 1	2 0	D 3	0. 5	5 8	○	○	1 3 0	2 2	○	
実施例 4	A 2	3 0	B 2	4 0	C 2	3 0	D 2	0. 3	6 2	○	○	1 3 0	2 8	○	
実施例 5	A 1	4 0	B 2	3 0	C 1 C 2	1 0 2 0	D 2	0. 5	5 8	○	○	1 5 0	2 3	○	

【0057】

【表5】

	(I)+(II)+(III)=100部						樹脂組成物の特性						総合判定	
	ゴム含有グラフト共重合体(I)		不飽和カルボン酸系共重合体(II)		ビニル系共重合体(III)		カーボンブラック(IV)		レーザーマーキング性		成形品外観性	耐衝撃性 Izod衝撃性		成形加工性 MFR
	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部	白色度	透明度	J/m	g/10min		
比較例1	A1	30	B1	70			D1	0.2	56	×	80	25	×	
比較例2	A1	30	B2	70			D4	0.5	45	×	90	27	×	
比較例3	A2	40	B2	50	C1	10	D2	8.0	50	△	50	23	×	
比較例4	A1	40	B1	60					20	×	200	20	×	
比較例5	A2	20	B2	50	C3	30	D2	0.1	60	△	60	30	×	
比較例6	A2	20	B2	20	C2	60	D3	0.05	55	×	90	29	×	
比較例7	A1	10	B3	70	C3	20	D2	0.2	50	×	30	32	×	
比較例8	A1	45	B1	5	C1	50	D3	1.0	53	×	90	13	×	
比較例9	A1	5	B1	95			D3	1.0	60	○	30	35	×	
比較例10	A2	70	B2	30			D2	1.0	58	△	300	10	×	
比較例11	A3	30	B1	50	C1	20	D2	0.5	62	○	40	23	×	
比較例12	A4	30	B1	30	C2	40	D3	0.2	50	×	100	25	×	
比較例13	A5	40	B2	50	C2	10	D2	0.1	52	×	350	13	×	

【0058】表4および5から、本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物は、レーザーマーキング性、成形加工性および耐衝撃性のバランスに優れていることがわかる。

【0059】一方、カーボンブラック(IV)の一次平均粒子径が、10nm未満のものは成形品外観性が劣り(比較例1)、50nmを越えるものはレーザーマーキング性が劣っていることがわかる(比較例2)。カーボンブラック(IV)の配合量が5重量部を越えるものは、レーザーマーキング性、耐衝撃性ともに劣り(比較例3)、全く配合しなかったものはレーザーマーキング

性が極めて悪いことがわかる。

【0060】また、ビニル系共重合体(III)を構成するスチレンが75重量%を越えるものは耐衝撃性が十分でなく(比較例5、7)、さらに不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(II)を構成するスチレンが50重量%を越えているものは、耐衝撃性だけでなく、レーザーマーキング性も劣っている(比較例7)。

【0061】ゴム含有グラフト共重合体(I)を構成するゴムの重量平均粒子径が0.1μm未満のものは耐衝撃性に劣り(比較例11)、ゴムの重量平均粒子径が2.0μmを越えるものは、成形品外観、レーザーマー

キング性、流動性に劣る（比較例 13）。また、ゴム含有グラフト共重合体（I）にメタクリル酸メチルを配合しないものは、レーザーマーキング性が劣っていることがわかる（比較例 12）。

【0062】各共重合体の配合割合に関し、ビニル系共重合体（III）の配合量が 50 重量部を越えるもの

（比較例 6）、不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体（II）の配合量が 10 重量部未満のもの（比較例 8）は、レーザーマーキング性に劣ることが分かる。

【0063】ゴム含有グラフト共重合体（I）の配合量が 50 重量部を越えるものは、成形加工性が劣り（比較

例 10）、ゴム含有グラフト共重合体（I）の配合量が 10 重量部未満であり、不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体（II）の配合量が 90 重量部を越えるものは耐衝撃性が大きく低下していることがわかる（比較例 9）。

【0064】

【発明の効果】本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物または成形品は、レーザーマーキング性、成形加工性および耐衝撃性のバランスに優れていることから、文字・記号等を表示する部品に好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テ-マコード' (参考)
C O 8 L 33/18		C O 8 L 51/04	
51/04		B 4 1 M 5/26	S

F タ-ム (参考) 2H111 HA14 HA23 HA32
 4F071 AA12X AA15X AA20X AA22X
 AA33X AA34X AA35X AA36X
 AA77 AB03 AD06 AE22 AF29
 AH07 AH12 AH17 AH19 BB03
 BB05 BB06 BB13
 4J002 BC04Y BC06Y BC08Y BC09Y
 BC11Y BG04W BG05W BG06W
 BG08W BG09Y BG10Y BG12Y
 BH02Y BN03X BN06X BN12X
 BN14X DA036 FD010 FD130
 GC00 GM00 GN00 GQ00 GT00